



5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mitsuru KATO, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/059,410

EXAMINER:

FILED: January 31, 2002

FOR: AQUEOUS RESIN COMPOSITION, AND METHOD OF MANUFACTURING A SEPARABLE FASTENER USING THIS COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| JAPAN | 2001-022797 | January 31, 2001 |
| JAPAN | 2001-046084 | February 22, 2001 |
| JAPAN | 2001-183140 | June 18, 2001 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

John K. Pike, Ph.D.
Registration No. 41,253



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10 98)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月22日

出願番号

Application Number:

特願2001-046084

出願人

Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3104873

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00883VPY0

【提出日】 平成13年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A44B 18/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 加藤 充

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県坂井郡丸岡町長畝 5 6 番地 マジックテープ株式
 会社内

 【氏名】 東中 志年

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2001- 22797

 【出願日】 平成13年 1月31日

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐久性に優れた面状ファスナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成繊維よりなる面状ファスナーを水性樹脂組成物でバックコーティングして面状ファスナーを製造する方法において、該水性樹脂組成物が主として下記のポリウレタン樹脂水性分散液（a）および硬化剤（b）

（a）下記の条件（I）および（II）を満たすポリウレタン樹脂水性分散液；

（I）分子量 500～3000 の高分子ポリオール、有機ジイソシアネート、鎖伸長剤、2，2－ジメチロールブタン酸、および 2，2－ジメチルロールブタン酸のカルボキシル基の少なくとも一部を中和する第 3 級アミンを主原料として用いて得られたポリウレタン樹脂の水性分散液であること；

（II）DMF 溶媒中で濃度 0.5 g/dL で測定した特有粘度（ η_{inh} ）が 0.2～0.7 dL/g であるポリウレタン樹脂の水性分散液であること；

（b）カルボキシル基と反応性の官能基を分子内に 2 個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤、

からなることを特徴とする面状ファスナーの製造方法。

【請求項 2】 水性樹脂組成物をバックコーティング後、乾燥および／または熱処理を下記式（1）を満足する温度と時間により行う請求項 1 に記載の面状ファスナーの製造方法。

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1000, \quad 40 \leq T \leq 200 \quad (1)$$

【ただし、T は乾燥および熱処理の温度（℃）、t は乾燥および熱処理の時間（hr）】

【請求項 3】 高分子ポリオールが、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールおよびポリエステルカーボネートジオールから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 4】 ポリウレタン樹脂水性分散液（a）中のポリウレタン樹脂のカルボキシル基含有量が、ポリウレタン樹脂 100 g あたり 20～60 mmol である請求項 1～3 のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 5】 ポリウレタン樹脂水性分散液（a）中のポリウレタン樹脂が、ポリウレタン樹脂の可塑化効果を有する化合物を含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 6】 ポリウレタン樹脂の可塑化効果を有する化合物が、エチレンジブロマイド・4，4'-イソプロピリデンビス（2，6-ジブロモフェノール）縮合物である請求項 5 に記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 7】 硬化剤（b）が、エポキシ基を分子内に 2 個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤である請求項 1～6 のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 8】 ポリウレタン樹脂水性分散液（a）と硬化剤（b）の重量比が有効成分換算で 1 0 0 : 1～1 0 0 : 2 0 である請求項 1～7 のいずれかに記載の面状ファスナーの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項の製造方法により得られる面状ファスナー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、安全、衛生、公害の面において問題のない水性分散体を用いて、性能に優れた面状ファスナーを製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、面状ファスナーとしては、表面に多数の鈎またはきのこ型小片のような物（以下フック状係合素子と記す）を有する編織物（シート片）と表面に多数のループ（以下ループ状係合素子と記す）を有する編織物（シート片）とからなり、フック状係合素子とループ状係合素子との係合作用により両シート片を接合するようにしたファスナーが代表的なものとして知られている。また同一面にフックとループを混在させたものも知られている。この面状ファスナーは、広範な用途に締着閉鎖具として普及している。

上記面状ファスナーは、通常フック状係合素子およびループ状係合素子が繰り

返しの着脱によりを編織物から引き抜かれたり、或いは引き出されることにより編織物が引きつれて歪みとなることを防ぐために編織物の裏面に樹脂を付与して係合素子を固定する方法、すなわち面状ファスナーの裏面より樹脂の有機溶剤溶液または水性分散体をコーティングする方法が用いられている。そして、このようなバックコートした編織物（シート片）を布帛（編織物、不織布）、被服、皮革、ポリ塩化ビニルやポリオレフィン等のプラスチックシート、木材、金属板、セメント成型品等の基材に縫合または接着剤による接着、融着等により貼り付けることによって用いられている。裏面にコーティングする前記樹脂としては、ポリウレタン、ポリエステルまたはポリアミド等の樹脂が従来から用いられているが、性能の点からポリウレタン樹脂がよく用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように面状ファスナーのバックコーティングに用いられるポリウレタン樹脂は有機溶剤溶液または水性分散液として用いられているが、有機溶剤溶液を用いた場合には、安全、衛生、公害の面で大きな問題がある。一方、水性分散液を用いた場合には、有機溶剤溶液系に比べてポリウレタン樹脂の親水性が極めて高いために面状ファスナーの性能が大きく劣る。このため、面状ファスナーの性能を重視し、ポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液が現在も使用されている。しかし近年、環境汚染が大きな社会問題になっており、有機溶剤を用いない製法が強く要望され、そのような提案も行われている。例えば特開昭62-112504号公報には、ポリウレタン樹脂の水性分散液を用いた面状ファスナーの製法が示されており、水性分散液系において問題となっていた耐洗濯性、耐ドライクリーニング性の改良が示されている。しかし、該発明には、病院などでの医療用途や自動車、電車、航空機などの座席カバーに、面状ファスナーが最近になって多く使用される様になったため重要視されている面状ファスナーの塩素系漂白剤による劣化に対する改良が含まれていない。塩素系漂白剤としては次亜塩素酸ナトリウム水溶液が一般によく使用されるが、特に水分散型のポリウレタン樹脂はその高い親水性のために、このような塩素系漂白剤によって劣化しやすい。このため、該発明に記載の水分散型のポリウレタン樹脂をバックコートして得られた面状

ファスナーは、塩素系漂白剤処理により毛羽立ち耐久性が著しく劣化する。また該発明には洗濯処理後の着脱による毛羽立ち（耐洗濯性）についての改良が記載されているが、洗濯機で攪拌を行った場合の面状ファスナーの端部からの繊維のほつれについても、近年、より高い性能が要求されてきており、該発明にはこの洗濯ほつれおよびこれに関する改良方法は記載されていない。さらに、水分散型のポリウレタン樹脂をバックコートして得られた面状ファスナーは、面状ファスナーを折った部分が白い筋になる、いわゆる折れ白化という現象が溶剤系に比べて起こりやすいが、該発明はこれに対する対策を示していない。これらのため、バックコーティング剤としては、ポリウレタンの有機溶剤溶液が現在も主として使用されているのが実状である。しかしながら、近年の環境汚染が大きな社会問題になっており、有機溶剤を使用せずに製造することが強く要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安全、衛生、公害の面において問題がない水性分散液型のポリウレタン樹脂を使用し、面状ファスナーの毛羽をしっかりと固定し、激しい着脱の繰り返し、洗濯、ドライクリーニング、塩素漂白処理による毛羽立ち、洗濯による端部からのほつれの極めて少ない長期耐久性（以下、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、耐塩素系漂白剤性、耐洗濯ほつれ性と称する）を有し、耐折れ白化性にも優れた面状ファスナーを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したポリウレタン樹脂水性分散液を用いた場合の問題点をすべて解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、合成繊維よりなる面状ファスナーを水性樹脂組成物でバックコーティングして面状ファスナーを製造する方法において、該水性樹脂組成物が主として下記のポリウレタン樹脂水性分散液（a）および硬化剤（b）

（a）下記の条件（I）および（II）を満たすポリウレタン樹脂水性分散液；

（I）分子量500～3000の高分子ポリオール、有機ジイソシアネート、鎖伸長剤、2，2-ジメチロールブタン酸、および2，2-ジメチルロールブタ

ン酸の少なくとも一部を中和する第3級アミンを主原料として用いて得られたポリウレタン樹脂の水性分散液であること；

(II) DMF 溶媒中で濃度 0.5 g/dL で測定した特有粘度 (η_{inh}) が 0.2 ~ 0.7 dL/g であるポリウレタン樹脂の水性分散液であること、および；

(b) カルボキシル基と反応性の官能基を分子内に2個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤、

からなることを特徴とする面状ファスナーである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるポリウレタン樹脂水性分散液 (a) の製造に用いる高分子ポリオールは、分子量が 500 ~ 3000 の範囲内にあることが必要であり、好ましくは 600 ~ 2500 の範囲内であり、より好ましくは 700 ~ 2000 の範囲内である。分子量が 500 未満の場合には耐塩素系漂白剤性が劣り、逆に 3000 より大きいと得られる面状ファスナーを折ったときに折れ白化を発生しやすくなるなどの欠点が生じる。なお、本発明で言う高分子ポリオールの数平均分子量は、いずれも J I S K 1577 に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0007】

ポリウレタンの製造に用いる高分子ポリオールとしては公知の高分子ポリオールを使用することができる。その中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(メチルテトラメチレングリコール)などのポリエーテルポリオール；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン アジペート)ジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン セバケート)ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ< β -メチル- δ -バレロラクトン>ジオールなどのポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン カーボネート)ジオールなどのポリカーボネートポリオール；

ポリエステルカーボネートポリオールから選ばれる少なくとも1種の高分子ポリオールを用いることが、毛羽立ち耐久性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性が特に優れることから好ましく、ポリテトラメチレングリコールを用いることがさらに好ましい。

また、高分子ポリオールは、高分子ポリオール1分子当たりの水酸基の数は2より大きくてもエマルジョン合成に支障をきたさず、得られる面状ファスナーの性能を損なわない限り使用に問題はない。

【0008】

本発明に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、通常のポリウレタン樹脂の製造に従来から用いられている有機ポリイソシアネートのいずれもが使用できるが、分子量500以下の脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートのうち1種または2種以上が好ましく使用される。これらの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、得られる面状ファスナーの毛羽立ち耐久性、耐洗濯性が特に優れることからイソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートまたはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートが好ましく用いられる。

【0009】

本発明で用いられる鎖伸長剤成分としては、通常のポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用できるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物を用いるのが好ましい。例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸

ジヒドラジドなどのジアミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス-（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類；トリメチロールプロパン等のトリオール類；ペンタエリスリトール等のペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、ヒドラジン、エチレンジアミン、ピペラジン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類が好ましく用いられる。また、鎖伸長反応時に、2官能以上のポリアミン化合物とともに、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、アミノ安息香酸などのカルボキシル基含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

本発明において、ポリウレタンの製造に用いる高分子ポリオールと鎖伸長剤とのモル比としては、1 : 0.5 ~ 1 : 20の範囲内がエマルジョンの製造し易さの点で好ましい。また高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートとのモル比としては1 : 2 ~ 1 : 9の範囲が、さらに末端イソシアネートプレポリマーと鎖伸長剤とのモル比として1 : 0.5 ~ 1 : 12の範囲内がそれぞれ好ましい。

【0010】

本発明で用いるポリウレタン樹脂水性分散液（a）は、ポリウレタン樹脂を水中に乳化分散させるために、2, 2-ジメチロールブタン酸を用いてポリウレタン樹脂骨格中にカルボキシル基を導入した後、カルボキシル基の少なくとも一部を第3級アミンにより中和することが必要である。2, 2-ジメチロールブタン酸以外のカルボキシル基含有化合物、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸などを用いると、得られる面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性および耐塩素系漂白剤性が低下する。

本発明において、2, 2-ジメチロールブタン酸を用いることにより面状ファ

スナーの性能が大幅に向上する理由は定かではないが、例えば、2, 2-ジメチロールブタン酸は2, 2-ジメチロールプロピオン酸などに比べてポリウレタン中に均一に導入されやすいため硬化剤によるポリウレタン樹脂の架橋反応が均一に進行しやすいこと、2, 2-ジメチロールブタン酸を用いたポリウレタン樹脂は2, 2-ジメチロールプロピオン酸などを用いた場合に比べて弾性率が低くなる傾向にあるため繊維への密着性が向上していることなどが考えられる。

【0011】

ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有量としては、ポリウレタン樹脂100gあたり20~60mmolが好ましく、25~50mmolがより好ましい。カルボキシル基の含有量がポリウレタン樹脂100gあたり20mmol未満の場合には、ポリウレタン樹脂の水分散安定性が不十分となる傾向があり、またカルボキシル基の含有量が60mmolを越えると得られる面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性および耐塩素系漂白剤性が低下する傾向がある。

【0012】

カルボキシル基を中和する第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロピルアミンなどのトリアルキルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジイソプロピルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミンなどのアルカノールジアルキルアミン、N-メチルジエタノールアミンなどのジアルカノールアルキルアミンなどから選ばれる1種以上を用いることができる。

第3級アミンの添加量としては、ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基に対して、第3級アミノ基換算で0.3~1.5モル倍であることがポリウレタン樹脂水性分散液の製造安定性の点から好ましく、0.5~1.2モル倍であることがより好ましく、0.7~1.0モル倍であることがさらに好ましい。

【0013】

本発明に用いられるポリウレタン系樹脂水性分散液(a)の製造方法としては従来公知の方法を用いることができ、特に制限されない。例えば、高分子ポリオール、有機ジイソシアネート、および2, 2-ジメチロールブタン酸を反応させ

て得られるカルボキシル基を含有する末端イソシアネートプレポリマーを三級アミンにより中和して水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミンなどの鎖伸長剤により高分子量化させる方法等を用いることができる。また、乳化分散をしやすくするために、末端イソシアネートプレポリマーをアセトン、2-ブタノン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒で希釈しても良い。さらに、鎖伸長剤の一部または全部をポリウレタンの乳化前に反応させておいてもよい

【0014】

本発明に用いられるポリウレタン樹脂水性分散液(a)は、DMF溶媒中で濃度0.5g/dLで測定した特有粘度(η_{inh})が0.2~0.7dL/gであるポリウレタン樹脂の水性分散液であることが必要である。特有粘度が0.2dL/g未満の場合には、得られる面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性および耐塩素系漂白剤性が劣り、また特有粘度が0.7dL/gを越えると得られる面状ファスナーの耐折れ白化性が劣る。特有粘度が0.25~0.6dL/gであるのがより好ましく、0.3~0.5dL/gであるのがさらに好ましい。

ポリウレタン樹脂の特有粘度は、ポリウレタン樹脂の分子量が大きいほど高くなるため、ポリウレタン樹脂の分子量調整により目的の値とすることができる。ポリウレタン樹脂の分子量は、製造に用いる高分子ポリオール、鎖伸長剤および2,2-ジメチロールブタン酸などの活性水素含有化合物と、有機ジイソシアネートとの反応モル比を変えることや、ポリウレタン樹脂の原料の一部として、モノアミン類、アミノカルボン酸類、およびモノオール等の単官能化合物を用いることにより制御することができる。

【0015】

また、本発明に用いられるポリウレタン系樹脂水性分散液(a)は、ポリウレタン樹脂の分散粒子径が500nm以下であることが、耐折れ白化性等の性能がより優れることから好ましい。ポリウレタン樹脂の分散粒子径が400nm以下であることがより好ましく、300nm以下であることがさらに好ましい。

【0016】

さらに、本発明に用いられるポリウレタン系樹脂水性分散液(a)は、ポリウ

レタン樹脂水性分散液（a）中のポリウレタン樹脂が、ポリウレタン樹脂の可塑化効果を有する化合物を含有していてもよい。ポリウレタン樹脂が可塑化効果を有する化合物を含有することにより、得られる面状ファスナーの耐久性が向上する場合がある。ポリウレタン樹脂の可塑化効果を有する化合物としては特に限定されないが、エチレンジブロマイド・4，4'-イソプロピリデンビス（2，6-ジブロモフェノール）縮合物などの耐加水分解性やポリウレタン樹脂との相溶性に優れた化合物が特に好ましい。可塑化効果を有する化合物の添加量は、ポリウレタン樹脂100重量部に対して50重量部以下であることが、ポリウレタン系樹脂水性分散液（a）の製造安定性および得られる面状ファスナーの性能面から好ましい。

ポリウレタン樹脂が可塑化効果を有する化合物を含有する場合のポリウレタン樹脂の特有粘度としては、可塑化効果を有する化合物を添加しないこと以外は同様に製造したポリウレタン樹脂の特有粘度、または可塑化効果を有する化合物をポリウレタン樹脂を溶解しない有機溶剤で溶解除去した後に測定したポリウレタン樹脂の特有粘度を用いれば良い。

【0017】

本発明で用いられる硬化剤（b）は、カルボキシル基と反応性の官能基を1分子中に2個以上有する水溶性または水分散性の化合物である。カルボキシル基と反応性の官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基などから選ばれる1種以上を用いることができる。このような硬化剤としては、例えば、CR-5L（大日本インキ化学工業株式会社製）、デナコールEX-321（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-611（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-614B（ナガセ化成工業株式会社製）などの多官能エポキシ化合物；カルボジライトE-01（日清紡績株式会社製）、カルボジライトV-02（日清紡績株式会社製）などの多官能カルボジイミド化合物；エボクロスWS-500（株式会社日本触媒製）、エボクロスK-2010E（株式会社日本触媒製）などの多官能オキサゾリン化合物が挙げられる。

これらの中でも、コストが安く、しかも得られる面状ファスナーの性能が特に

優れることから、CR-5L（大日本インキ化学工業株式会社製）、デナコールEX-321（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-611（ナガセ化成工業株式会社製）、デナコールEX-614B（ナガセ化成工業株式会社製）などの水溶性の多官能エポキシ化合物が好ましい。なお、他にも優れた性能を示す硬化剤としてアジリジン基を有する化合物を挙げることができるが、人体に著しく有害なエチレンイミンを発生する問題があり、安全上好ましくない。

【0018】

本発明では、ポリウレタン樹脂水性分散液（a）および硬化剤（b）からなる面状ファスナーバックコート用の水性樹脂組成物に、通常用いられる公知の添加物、例えば、増粘剤、硬化促進剤、増量剤、充填剤、耐光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、防黴材、難燃剤、浸透剤などの界面活性剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子化合物、染料、顔料などを配合することができる。

【0019】

本発明において、ポリウレタン樹脂水性分散液（a）と硬化剤（b）との配合割合としては、有効成分換算で100：1～100：20の範囲が得られる面状ファスナーの性能がより優れていることから好ましく、100：3～100：15の範囲がより好ましく、100：5～100：12の範囲がさらに好ましい。

【0020】

本発明で用いられる面状ファスナーとしては、フック状係合素子、ループ状係合素子が別々の織編物上に存在しているものであっても、同一面に両係合素子が存在するものであってもよい。そして、これら係合素子およびこれらが存在する織編物が、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、これらを主成分とする共重合体などのポリアミド系重合体からなる繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、これらを主成分とする共重合体などのポリエステル系重合体からなる繊維などの合成繊維で製造されたものが望ましい。なお、本発明で使用されるポリアミド繊維、ポリエステル繊維などの合成繊維よりなる面状ファスナーは、上記水性樹脂組成物を塗工する前にあらかじめ十分精練あるいは染色処理されていることが好ましい。

【0021】

本発明において、上記水性樹脂組成物を面状ファスナーの裏面にバックコーティングする方法としては特に限定はないが、例えばロールコーターなどにより面状ファスナー裏面から塗工し浸透させた後、乾燥および熱処理を行う方法などが挙げられる。この際の乾燥および熱処理の温度および時間は下記式(1)を満足することが好ましい。乾燥および熱処理の温度が異なる場合、多段階で乾燥および熱処理を行う場合などは、それぞれの温度での処理時間を用いて計算した、下記式(1)における $t \times 0.5^{-T/10}$ の値の総和が式(1)を満たせば良い。式(1)における $t \times 0.5^{-T/10}$ の値が1000よりも小さい場合および温度が40℃未満の場合には、ポリウレタン樹脂組成物の架橋反応が不十分になりやすく、得られる面状ファスナーの耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が劣る傾向にある。また、温度が200℃を越える場合には、繊維や樹脂の熱酸化劣化による黄変や性能低下が起こる場合があり、またコスト的にも高くなるので好ましくない。乾燥および/または熱処理を下記式(2)を満たす温度および時間で行うことがより好ましく、下記式(3)を満たす温度および時間で行うことがさらに好ましい。

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1000, \quad 40 \leq T \leq 200 \quad (1)$$

[ただし、 t は乾燥および熱処理の時間(hr)、 T は乾燥および熱処理の温度(℃)]

$$t \times 0.5^{-T/10} \geq 1200, \quad 45 \leq T \leq 180 \quad (2)$$

$$1500 \leq t \times 0.5^{-T/10} \leq 10000, \quad 50 \leq T \leq 160 \quad (3)$$

なお本発明において面ファスナーにバックコートする水性樹脂組成物の量としては、固形分換算で5～200 g/m²の範囲が好ましく、特に15～80 g/m²の範囲が一層好ましい。

【0022】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら限定されるものではない。なお、以下の例において、ポリウレタン樹脂の特有粘度、面状ファスナーの耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素

系漂白剤性、耐折れ白化性および耐久性は以下のようにして測定または評価した。

【0023】

〔ポリウレタン樹脂の特有粘度〕

ポリウレタン樹脂水性分散液を乾燥して得られたポリウレタン樹脂をポリウレタン樹脂の濃度が0.5 g/dLとなるようにジメチルホルムアミド（DMFと略す）溶媒中に溶解した後、30℃に調節したオストワルド粘度計を用いて、粘度計の標線間をポリウレタン樹脂溶液の液面が通過する所要時間を測定した。同様の測定を、DMF溶媒のみを用いて行い、下記式によりポリウレタン樹脂の特有粘度（ η_{inh} ）を求めた。

$$\eta_{inh} = \ln \left(\text{ポリウレタン樹脂溶液の所要時間} / \text{DMFの所要時間} \right) / 0.5$$

【0024】

〔耐洗濯ほつれ性〕

家庭用洗濯機（35リットル）水温25℃中に合成洗剤（商品名「スーパーザブ」）を加えて攪拌している状態で、タテ20cm×ヨコ2.5cmのフックおよびループのファスナーを張り合わせ中央からタテに15cmの切れ目を入れた面状ファスナーを1kgの布と共に投入し、8時間洗濯処理し、切れ目の部分の繊維のほつれの有無により判定した。判定は以下の通りであり、4級以上を合格とする。

- 5級 : 全くほつれないもの
- 4級 : 部分的にわずかなほつれのあるもの
- 3級 : 全面的にほつれのあるもの
- 2級 : 全面的にほつれを発生し、絡まりあっているもの
- 1級 : 全面的に激しくほつれを発生し、絡まりあっているもの

【0025】

〔耐洗濯性〕

上記の耐洗濯ほつれ性の評価と同様に洗濯を行った後に、フックおよびループを5000回着脱を繰り返し、ループに発生する毛羽の乱れを観察し、その程度

により次の基準で判定した。

- 5 級 : 全く毛羽の乱れの無いもの
- 4 級 : 部分的に少し毛羽立つもの
- 3 級 : 全面的に少し毛羽立ちの起こるもの
- 2 級 : 全面的に毛羽立ちがかなりあるもの
- 1 級 : 全面的に激しく毛羽立ちの起こるもの

【 0 0 2 6 】

〔耐塩素系漂白剤性〕

面状ファスナーを塩素系漂白剤（商品名「ハイター」）へ 2 4 時間浸漬した後、乾燥し、5 0 回着脱を繰り返し、ループに発生する毛羽の乱れを観察し、その程度により上記耐洗濯性と同様の基準で判定した。

【 0 0 2 7 】

〔耐折れ白化性〕

面状ファスナーを折り曲げた際の白化の発生具合により、下記のように評価した。

○ : 白化の発生がほとんどなし。

△ : やや白化。

× : 著しく白化。

【 0 0 2 8 】

〔耐久性〕

面状ファスナーを 7 0 ℃、相対湿度 9 5 % の条件下で所定期間放置した後、耐洗濯性を評価した。

【 0 0 2 9 】

なお、実施例および比較例中で用いられる化合物の略号を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

| 略 号 | 化 合 物 |
|----------|---|
| PTG850 | 平均分子量が850のポリテトラメチレングリコール |
| PTG1000 | 平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコール |
| PMPA1000 | 平均分子量が1000のポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン アジペート) ジオール |
| PHC2000 | 平均分子量が2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオール |
| IPDI | イソホロンジイソシアネート |
| DMBA | 2,2-ジメチロールブタン酸 |
| DMPA | 2,2-ジメチロールプロピオン酸 |
| TEA | トリエチルアミン |
| DMAE | ジメチルアミノエタノール |
| DEAE | ジエチルアミノエタノール |
| PIP | ピペラジン・六水和物 |
| HH | ヒドラジン・一水和物 |
| BuAm | n-ブチルアミン |
| AHA | 6-アミノヘキサン酸 |
| CR-5L | 水溶性ポリエポキシ化合物(大日本インキ化学工業株式会社製「CR-5L」) |
| E-01 | 水分散性ポリカルボジイミド化合物(日清紡績株式会社製「カルボジイミドE-01」) |

【0031】

〈ポリウレタン樹脂水性分散液の製造〉

[参考例 1]

三つ口フラスコに、PTG1000 400 g、IPDI 302 g、および DMBA 44.4 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、90℃で2時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーを製造した。次いで、55℃に冷却し、DEAE 31.4 g を蒸留水 685 g に溶解した水溶液を5分間かけて添加し、さらに3分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 411 g を加えて3分間攪拌した後、PIP 58.5 g、HH 13.1 g、および BuAm 4.6 g を蒸留水 185 g に溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3時間攪拌して鎖伸長反応を行って、固形分重量36wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU（ア）と称する）。

【0032】

[参考例 2, 3]

表2に示した原料を用いること以外は参考例1と同様にして、固形分重量36wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU（イ）、PU（ウ）と称する）。

【0033】

[参考例 4]

ポリウレタンプレポリマーを製造後、乳化する前に、エチレンジブロマイド・4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジブロモフェノール）縮合物（帝人化成株式会社製「FG-3000」）をポリウレタン樹脂100重量部に対して10重量部の割合で添加して均一に溶解させること以外は、参考例1と同様にして、固形分重量40wt%のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、PU（エ）と称する）。

【0034】

[参考例 5]

表2に示した原料を用い、ポリウレタンプレポリマーを乳化する際に2-ブタノン 223 g を加えてポリウレタンプレポリマーを希釈し、鎖伸長反応後に2-ブタノンを減圧下で除去すること以外は参考例1と同様にして、固形分重量3

6 w t % のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、P U（オ）と称する）。

【 0 0 3 5 】

[参考例 6 ～ 1 0]

表 3 に示した原料を用いること以外は参考例 1 と同様にして、固形分重量 3 6 w t % のポリウレタン樹脂水性分散液を得た（以下、P U（カ）、（キ）、（ク）、（ケ）、（コ）と称する）。

【 0 0 3 6 】

[実施例 1]

参考例 1 で得られた P U（ア） 1 0 0 0 g に多官能エポキシ化合物（大日本インキ化学工業株式会社性エポキシ架橋剤 C R - 5 L） 3 0 g（ウレタン固形分 1 0 0 重量部当たり 8. 1 重量部）を添加し、増粘剤（ロームアンドハース社製 R M - 8 3 0）を 1 2 g 添加し、十分混合した。このようにして得られた混合液をロールコーター方式によりナイロン 6 6 で形成された幅 1 0 c m のフック部面状ファスナー用繊維織物およびナイロン 6 で形成された幅 1 0 c m のループ部面状ファスナー用繊維織物に $3 5 \text{ g/m}^2$ の割合で塗工し、 $1 2 0 ^\circ\text{C}$ で 2. 5 分間の乾燥により水分を蒸発させ、さらに $8 0 ^\circ\text{C}$ 雰囲気下で 8 時間熱処理した後、その性能を評価した。その結果を表 5 に示す。表 5 から明らかなように得られた面状ファスナーは耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性とも極めて優れたものであった。

【 0 0 3 7 】

[実施例 2 ～ 6 および比較例 1 ～ 6]

表 4 に示した水性樹脂分散液組成物を用いて、表 4 に示した条件で乾燥および熱処理を行うこと以外は実施例 1 と同様の方法により、面状ファスナーを製造した。また、その性能を表 5 に示した。実施例 1 ～ 6 と比較例 1 ～ 6 の結果から、本発明のポリウレタン樹脂水性分散液を使用した場合、耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性がすべて良好となることが明らかである。また、ポリウレタン樹脂の原料として 2, 2 - ジメチロールブタン酸を用いない場合およびポリウレタン樹脂の特有粘度が本発明の範囲内にない場合は、耐洗濯ほつれ性、耐塩素系漂白剤性および耐折れ白化性が不良となることが分かる

。さらに、ポリウレタン樹脂の可塑化効果を有する化合物を含有する実施例 4 の場合、同一のポリウレタン樹脂で可塑化効果を有する化合物を含有しない実施例 3 に比べて耐久性が一層向上していることが分かる。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

| ポリウレタン樹脂 水性分散液 | 樹脂組成 (モル比) | | | | | ポリウレタン樹脂 特有粘度 (g/dL) | ポリウレタン樹脂 加量キシル基 含有量 (mmol/100g) | 可塑化効果を 有する化合物 (添加量) |
|-------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------|----------------|--|----------------------------|--|---------------------------|
| | 高分子 ポリオール | 有機 ジイソシアート | 加量キシル基 含有化合物 | 第3級 アミン | 鎖伸長剤 | | | |
| (ア) | PTG1000 (1) | IPDI (3.4) | DMBA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.75) HH (0.65) BuAm (0.16) | 0.44 | 37 | |
| (イ) | PTG850 (1) | IPDI (3.0) | DMBA (0.65) | TEA (0.58) | PIP (0.89) HH (0.59) | 0.34 | 37 | |
| (ウ) | PMPA1000 (1) | IPDI (3.4) | DMBA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.70) HH (0.63) AHA (0.14) | 0.48 | 37 | |
| (エ) | PMPA1000 (1) | IPDI (3.4) | DMBA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.70) HH (0.63) AHA (0.14) | (0.48) | 37 | FG3000 (10部) |
| (オ) | PMPA1000 (0.67) PHC2000 (0.33) | IPDI (3.4) | DMBA (0.85) | DMAE (0.76) | PIP (0.77) HH (0.56) BuAm (0.14) | 0.36 | 36 | |

特 2 0 0 1 - 0 4 6 0 8 4

【 0 0 3 9 】

【表 3】

| ポリリタノ樹脂 水性分散液 | 樹脂組成 (モル比) | | | | | ポリリタノ樹脂 特有粘度 (g/dL) | ポリリタノ樹脂 カルキ基 含有量 (mmol/100g) | 可塑化効果を 有する化合物 (添加量) |
|------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| | 高分子 ポリオール | 有機 ジイソシアネート | カルキ基 含有化合物 | 第3級 アミン | 鎖伸長剤 | | | |
| (カ) | PTG1000 (1) | IPDI (3.4) | DMPA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.75) HH (0.65) BuAm (0.16) | 0.43 | 37 | |
| (キ) | PMPA1000 (1) | IPDI (3.4) | DMPA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.70) HH (0.63) AHA (0.14) | 0.48 | 37 | |
| (ク) | PTG1000 (1) | IPDI (3.4) | DMBA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.75) HH (0.65) | 0.81 | 37 | |
| (ケ) | PTG1000 (1) | IPDI (3.5) | DMPA (0.8) | TEA (0.7) | PIP (0.68) HH (0.935) | 0.79 | 39 | |
| (コ) | PTG1000 (1) | IPDI (3.4) | DMBA (0.75) | DEAE (0.67) | PIP (0.75) BuAm (1.46) | 0.14 | 36 | |

【0040】

【表4】

| | 水性樹脂分散液組成物 | | | 乾燥および熱処理条件 | |
|-------|------------------|-------|------------------|-------------|----------|
| | ポリリタン樹脂 水性分散液 | 硬化剤 | ポリリタン／硬化剤 重量比 | | |
| | | | | 第1段階 | 第2段階 |
| 実施例 1 | (ア) | CR-5L | 100/8.1 | 120℃×2.5min | 80℃×8hr |
| 実施例 2 | (イ) | CR-5L | 100/7.8 | 130℃×5min | 100℃×2hr |
| 実施例 3 | (ウ) | CR-5L | 100/9.5 | 120℃×5min | 50℃×72hr |
| 実施例 4 | (エ) | CR-5L | 100/9.5 | 120℃×5min | 50℃×72hr |
| 実施例 5 | (オ) | CR-5L | 100/7.5 | 140℃×15min | — |
| 実施例 6 | (オ) | E-01 | 100/15 | 140℃×15min | — |
| 比較例 1 | (カ) | CR-5L | 100/8.1 | 120℃×2.5min | 80℃×8hr |
| 比較例 2 | (カ) | E-01 | 100/15 | 140℃×15min | — |
| 比較例 3 | (キ) | CR-5L | 100/9.5 | 120℃×5min | 50℃×72hr |
| 比較例 4 | (ク) | CR-5L | 100/8.1 | 120℃×2.5min | 80℃×8hr |
| 比較例 5 | (ケ) | CR-5L | 100/8.0 | 120℃×2.5min | 80℃×8hr |
| 比較例 6 | (コ) | CR-5L | 100/8.1 | 120℃×2.5min | 80℃×8hr |

【0041】

【表5】

| | 耐洗濯 ほつれ性 (級) | 耐洗濯性 (級) | 耐塩素系 漂白剤性 (級) | 耐折れ 白化性 | 耐久試験後の耐洗濯性 (級) | | |
|-------|--------------------|-------------|---------------------|------------|----------------|-----|-----|
| | | | | | 2週後 | 4週後 | 6週後 |
| 実施例 1 | 5 | 5 | 5 | ○ | 5 | 5 | 5 |
| 実施例 2 | 5 | 5 | 5 | ○ | 5 | 5 | 5 |
| 実施例 3 | 5 | 5 | 5 | ○ | 5 | 4 | 4 |
| 実施例 4 | 5 | 5 | 5 | ○ | 5 | 5 | 5 |
| 実施例 5 | 5 | 5 | 5 | ○ | 5 | 5 | 4 |
| 実施例 6 | 4 | 5 | 5 | ○ | 5 | 4 | 4 |
| 比較例 1 | 4 | 5 | 2 | △ | 5 | 5 | 5 |
| 比較例 2 | 3 | 4 | 1 | △ | 4 | 4 | 4 |
| 比較例 3 | 3 | 5 | 2 | △ | 4 | 4 | 3 |
| 比較例 4 | 4 | 5 | 3 | △ | 5 | 5 | 5 |
| 比較例 5 | 4 | 5 | 1 | △ | 5 | 5 | 4 |
| 比較例 6 | 3 | 4 | 3 | ○ | 4 | 4 | 3 |

【発明の効果】

本発明により、優れた耐洗濯ほつれ性、耐洗濯性、耐塩素系漂白剤性、耐折れ白化性を有し極めて長期の使用後においても毛羽立ち等、外観上の変化のほとんど認められない耐久性に優れた面状ファスナーが得られる。しかも、該製法は安

全、衛生、公害の面で問題がない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製法が安全、衛生、公害の面で問題がなく洗濯後の耐毛羽立性と耐洗濯ほつれ性、耐塩素系漂白剤性、耐ドライクリーニング性に優れ、極めて長期の使用後においても耐久性の良好な水性分散ポリウレタンをバックコート剤として使用する面状ファスナーを提供する。

【解決手段】 合成繊維よりなる面状ファスナーを水性樹脂組成物でバックコーティングして面状ファスナーを製造する方法において、該水性樹脂組成物が（A）分子量 5 0 0 ～ 3 0 0 0 の高分子ポリオール、有機ジイソシアネート、鎖伸長剤、2, 2-ジメチロールブタン酸、および2, 2-ジメチルロールブタン酸のカルボキシル基の少なくとも一部を中和する第3級アミンを主原料として用いて得られた、特有粘度（ η_{inh} ）が0. 2～0. 7 d L / g のポリウレタン樹脂の水性分散液（a）、および（B）カルボキシル基と反応性の官能基を分子内に2個以上有する水溶性または水分散性の硬化剤（b）から主としてなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-046084 |
| 受付番号 | 50100245591 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第四担当上席 0093 |
| 作成日 | 平成13年 2月27日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|----------------|
| 【特許出願人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 000001085 |
| 【住所又は居所】 | 岡山県倉敷市酒津1621番地 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社クラレ |